

⑭ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—35016

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/02  
H 01 L 21/203  
21/205

識別記号

庁内整理番号  
7310—4G  
7739—5F  
7739—5F

⑰ 公開 昭和59年(1984) 2月25日  
発明の数 1  
審査請求 有  
(全 3 頁)

⑱ 含水素シリコン層の製造方法

⑲ 特 願 昭57—142104

⑳ 出 願 昭57(1982) 8月18日

㉑ 発 明 者 中村信夫

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

㉒ 発 明 者 嶋田寿一

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

㉓ 発 明 者 松原直

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

㉔ 発 明 者 村松信一

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

㉕ 発 明 者 右高正俊

国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

㉖ 出 願 人 工業技術院長

明 細 書

発明の名称 含水素シリコン層の製造方法

特許請求の範囲

1. シリコン含有固形物の真空蒸着あるいは減圧下でのシラン含有気体混合物の化学分解法又はプラズマ分解法によるシリコン層の製造において、シリコンが微結晶化する温度を含む温度にてシリコン層を製造する第1段階と、水素またはその同位元素の1種を含むプラズマ雰囲気での熱処理をシリコンの微結晶化温度近傍の温度で行なう第2段階を少なくとも有することを特徴とする含水素シリコン層の製造方法。
2. 前記第1段階でシリコンが微結晶化する温度をTとした時、第1段階をT以下の温度でシリコン層を製造し、前記第2段階をTからT+50℃の間の温度で製造することを特徴とする特許請求範囲第1項記載の含水素シリコン層の製造方法。
3. 前記第2段階をシリコンが微結晶化する温度をTとした時T-50℃とT+50℃の温度範

囲で行なうことを特徴とする特許請求範囲第1項記載含水素シリコン層の製造方法。

4. 前記第1段階と前記第2段階を大気中に触れることなく連続して行なうことを特徴とする特許請求範囲第1項記載含水素シリコン層の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、シリコンまたはその合金の1種から成る層を組み込んだ電子デバイス、特に光子輻射線を電気エネルギーに変換すべく使用し得る太陽電池に用いる含水素シリコン層の製造方法に関するものである。

従来の太陽電池の材料としては一般に結晶シリコンが使用されてきたが、セル特性が良好な反面製造コストが高いという欠点があった。一方、最近注目されている非晶質シリコンについては、光吸収が大きいために薄くてもよく、低圧プロセスで作れるという特長を持つ反面、成長速度が小さいために長時間の成長が必要であり、長期使用の信頼性にも問題がある。また、太陽光スペクト

ルからすれば吸収波長幅が狭く、最適な材料とは  
見えない。

本発明の目的は、非晶質シリコンと微結晶シリ  
コンと共に含まれるシリコン膜とすることによ  
り両者の利点の特性を持つ太陽電池を提供するこ  
とにある。この膜は太陽光スペクトルに近い波長  
感度を持ち光吸収の大きな材料であり、局在単位  
が小さく移動度が大きいために高い光電変換効率  
を示し、長期間安定な特性を示す膜になる。

非晶質シリコンを太陽電池として用いるために  
は、光導電性を持たせるために膜中に水素を含ませ  
ることが不可欠であり、通常グロー放電法によ  
り形成されている。形成温度は200〜300℃  
であり、これ以上の温度で形成されたものは水素  
の割合が極めて低く、太陽電池としては適当でな  
い。また、シリコン膜形成時に水素を含有させた  
ものについては、300℃以上の熱処理によって  
水素が放出されることがわかっており、従って、  
水素含有シリコン膜は、膜形成時および形成後も  
300℃以上に加熱することは悪い影響を与える

依存する。波長0.5μmにおける吸収係数値は、  
結晶シリコンは $1.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であり、不純物を  
ドーブしない250℃で真空蒸着した非晶質シリ  
コンは $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ に対して、500℃で微結晶  
化したシリコンは $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ であった。形成温  
度を上げるに従ってこの値は結晶シリコンに近づ  
いて小さくなり、550℃で $2.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ とな  
った。すなわち、これ以上の温度で形成した場合  
は、太陽電池としては、膜厚が数μm以上が必要  
となり利点は小さいこととなる。

膜形成後の水素プラズマ処理の効果は膜の結晶  
性に依存し、結晶粒の小さなものほど低温処理で  
よい。この効果については、赤外線吸収測定等によ  
る膜中の水素量の測定および導電率の変化によつ  
て確かめられる。種々のシリコン膜についてこの  
効果を調べた結果、非晶質シリコン膜の場合は  
400〜500℃の温度範囲が最も効果があり、  
その他の微結晶シリコンを含んだ膜については、  
微結晶化温度Tの±50℃の温度範囲が最も効果  
的であった。更に、この水素プラズマ処理は膜形

とされてきた。

しかし、シリコン膜を形成した後水素プラズ  
マ処理を行なった場合には、処理温度は高いほど  
良く、最高550℃の温度まで充分な光導電性が得ら  
れた。一方、真空蒸着あるいは減圧下での化学分  
解法・プラズマ分解法によつてシリコン膜を形成  
すれば、圧力と形成温度との関係によつて非晶質  
シリコンと微結晶シリコンが共に含まれる膜を形  
成することは容易である。こうして形成された膜  
を微結晶化低温近傍の温度で水素プラズマ処理す  
れば、高い光導電性と非晶質シリコンに近い光吸  
収を示し、その波長感度は、結晶シリコンと非晶  
質シリコンの中間的な値となる。更に、グロー放  
電法によつて低温で形成されたものに比べ格段に  
信頼性の高い膜となる。微結晶化の温度はシリコ  
ン膜の形成方法および条件により少しずつ異なつ  
てくるが、真空蒸着法および減圧プラズマ分解法  
の場合は480℃から540℃、減圧下での化学  
分解法の場合は560℃から600℃であつた。  
シリコン膜の光吸収の割合は、結晶粒の大きさに

成後に一直大気に触れさせた場合には、表面層の  
シリコンが酸化されてしまい、水素と結合できな  
いために効果が減少する。

#### 実施例 1

$10^{-4} \text{ Torr}$  の圧力下で蒸着ソースである結晶  
シリコンに電子ビームを照射し、加熱された石英  
基板にシリコン膜を蒸着した。この時、基板温度  
が450℃の時は蒸着されたシリコン膜は非晶質  
であるが、500℃では微結晶化する。まず、  
450℃の温度において毎秒1nmの速度で0.5  
μmの厚さに非晶質シリコンを蒸着し、次いで  
500℃の温度において毎秒1.5nmの速度で  
0.5μmの厚さに微結晶シリコンを蒸着した。次  
いで460℃、0.1 Torrの圧力で30分間の水  
素プラズマ処理を行なった。この結果、暗導電率  
が $3 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ にに対しAM1の光量の光  
射導電率は $5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ と $10^4$ 倍以上の変  
化を示し、太陽電池として使用可能な十分な自由  
キャリアが発生することがわかった。また、波長  
0.5μmに対する吸収係数値は $6.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と

非晶質シリコンと結晶シリコンの中間的な値を示した。

#### 実施例 2

第1図は、シリコン膜を形成するための減圧プラズマCVD装置の全体図である。反応炉1は炉2により外部より加熱されており、ステンレス基板3が電極4に保持されている。5は高周波電源、6は真空ポンプを示している。反応炉1の内部を高真空に引いた後に微結晶化する温度以下の300℃の温度において $\text{SiH}_4$ と $\text{PH}_3$ を $\text{SiH}_4:\text{PH}_3=10:1$ の割合で流し、全体の圧力を1 Torrとした。この状態において電極4に高周波電圧を印加し、反応炉内部にプラズマ放電させた。まず基板3にn型層を30 nm成長させた後に $\text{PH}_3$ を止め、圧力を1 Torrに調整した後にp型層を300 nm成長させた。次に反応炉内の温度を微結晶化の温度近傍の500℃として引き続きp型層を400 nm成長させた。最後にこの温度において $\text{SiH}_4$ と $\text{B}_2\text{H}_6$ を $\text{SiH}_4:\text{B}_2\text{H}_6=20:1$ の割合で流し、1 Torrの圧力で10

nmのp型層を成長させた。この状態で反応炉を高真空引きした後に水を流し、0.1 Torrの圧力にしてプラズマ放電させ、15分間の水素プラズマ処理を行なった。

反応装置から取り出した後に表面に透明導電膜を蒸着し太陽電池を構成したところAM1の類似太陽光下で、開放電圧0.81 V、短絡電流 $7.8 \text{ mA/cm}^2$ を得た。更に、太陽光スペクトルに対して350 nmから900 nmまでの波長に対して感度を示し、結晶シリコン太陽電池と非晶質太陽電池の中間的な特性を示した。

本発明は化学分解法又はプラズマ分解法において有用である。

本発明によれば、非晶質シリコン太陽電池と結晶シリコン太陽電池の両方の長所を生かした太陽電池を作ることができる。すなわち、光の吸収が大きいので膜厚は数μm以下でよく、用途により非晶質層と微結晶層の厚さの割合を変えれば任意の波長感度のものが得られる。光電変換効率の点では、表面異接合層を微結晶化することによって

空乏層における局在単位密度の減少から結晶シリコン太陽電池に近い電流密度が可能となり、高い変換効率となる。更に、微結晶化温度付近での熱処理を経ているので、素子の信頼性は格段に優れたものとなる。

#### 図面の簡単な説明

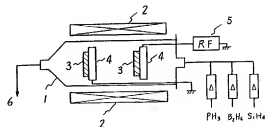
第1図はシリコン膜を形成するための減圧プラズマCVD装置の全体図である。

1…反応炉、2…加熱炉、3…基板、4…高周波電極、5…高周波電源、

特許出願人

工業技術院長 石坂 誠一

第 1 図



PAT-NO: JP359035016A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59035016 A  
TITLE: PREPARATION OF HYDROGEN-CONTAINING SILICON  
LAYER  
PUBN-DATE: February 25, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
NAKAMURA, NOBUO  
SHIMADA, JUICHI  
MATSUBARA, SUNAO  
MURAMATSU, SHINICHI  
UTAKA, MASATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A

APPL-NO: JP57142104  
APPL-DATE: August 18, 1982

INT-CL (IPC): C01B033/02, H01L021/203 , H01L021/205  
US-CL-CURRENT: 252/62.3E

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled layer capable of providing a solar cell having both merits of amorphous and crystalline silicon, by making a silicon layer at a temperature including a temperature wherein silicon is made into crystallite, treating it with hydrogen plasma at a temperature approximately the crystallite formation temperature.

CONSTITUTION: In the preparation of silicon layer by vacuum metallizing of silicon-containing solid substance or chemical decomposition method

or plasma decomposition method of silane-containing gas mixture under reduced pressure, the preparation consists of the first stage wherein the silicon layer is prepared at a temperature including a temperature ( $480\sim 540^{\circ}\text{C}$  in the vacuum metallizing and plasma decomposition method under reduced pressure, and  $560\sim 600^{\circ}\text{C}$  in chemical decomposition method under reduced pressure) at which it is converted into crystalline, and the second stage wherein heat-treatment in a plasma atmosphere containing hydrogen or its isotope is carried out at a temperature approximately the crystallite formation temperature of silicon. By making the silicon layer containing both of amorphous and crystalline silicons, a hydrogen-containing silicon layer useful for a solar cell having characteristics of both merits is prepared.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio